

Die vorliegende Erfindung betrifft als Dispergierharze geeignete Polymerisate I, erhältlich durch Umsetzung von

A. einem Polymerisat II, erhältlich durch Umsetzung von mindestens einer Verbindung III aus der Gruppe bestehend aus
 a) einem Ester IV aus
 a1) einer α, β -ungesättigten Carbonsäure V und
 a2) einem Alkylalkohol VI mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,
 b) einem Ester VII aus
 b1) Vinylalkohol und
 b2) einer gesättigten Carbonsäure VIII mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 c) Vinylchlorid,
 d) Styrol oder Vinylbenzole, die am Benzolring eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, in Gegenwart einer Verbindung IX, die eine N-Oxyl-Radikal-Funktion enthält, mit
 B. mindestens einer Verbindung X aus
 a) 50 bis 100 Gew.-% bezogen auf X mindestens einer Verbindung XI aus der Gruppe bestehend aus
 a1) einem Ester XII aus
 a) einer α, β -ungesättigten Carbonsäure XIII und
 b) einem Alkylalkohol XIV mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, das mindestens eine polare oder saure Gruppe trägt,
 a3) N-Vinyl-Verbindungen XVIII,
 a4) Styrolsulfonsäure oder einer Vinylbenzolsulfonsäure, die eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen am Ring trägt, und
 b) 0 bis 50 Gew.-% bezogen auf X mindestens einer Verbindung XIX aus der Gruppe bestehend aus
 b1) einem Ester XX aus
 a) einer α, β -ungesättigten Carbonsäure XXI und
 b) einem Alkylalkohol XXII mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,
 b2) einem Ester XXIII aus
 a) Vinylalkohol und
 b) einer gesättigten Carbonsäure XXIV mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 b3) Vinylchlorid,
 b4) Styrol oder Vinylbenzole, die am Benzolring eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, in Gegenwart einer Verbindung XXV, die eine N-Oxyl-Radikal-Funktion enthält,

wobei der Gewichtsanteil von II an dem Polymerisat I 10 bis 90 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Gesamtmenge von X 10 bis 90 Gew.-% an dem Polymerisat I beträgt.

Ferner betrifft sie die Verwendung solcher Polymerisate für Pigmentzubereitungen und pigmenthaltige Beschichtungen, sowie Pigmentzubereitungen aus einem Pigment und einem Polymerisat L.

Wäßrige und organische Suspensionen, die ein Pigment und ein Bindemittel enthalten, finden vielfache Anwendung zur Herstellung von Lacken (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. 20, S.

243-369, VCH Publishers Inc, Weinheim-New York, 1992)

In derartigen Suspensionen soll das Pigment in der Regel sehr feinteilig sein und bleiben, ferner soll es sich schnell dispergieren lassen, und außerdem sollen die Suspensionen stabil bleiben. Da sich diese Forderungen mit reinen Pigmenten in aller Regel nicht erfüllen lassen, ist es zweckmäßig, die reinen Pigmente zunächst in eine entsprechende geeignete Gebrauchsform zu überführen, wobei es sich meistens um Pigmentzubereitungen mit einem sogenannten Dispergierharz handelt.

Als Dispergierharze kommen grundsätzlich Polymere mit polaren, sauren oder basischen Gruppen in Betracht. Insbesondere anorganische Pigmente lagern sich an diese sogenannten Ankergruppen an, so daß die organophilen Teile der Harz-Moleküle nach außen ragen und die Pigmentteile auf diese Weise mit dem Bindemittel, in welches sie eingebettet sind, verträglich machen.

Diese Dispergierharze können zwar helfen, Pigmentdispersionen zu stabilisieren, jedoch ist die Dispersionsstabilität nicht ausreichend für die besonders vorteilhafte feinteilige Pigmente.

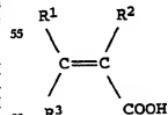
In der US-A 5 412 047 wurden Polymerisate, die saure oder polare Gruppen enthalten können, beschrieben, die durch Umsetzung von verschiedensten oleinischen ungesättigten Verbindungen in beliebiger Reihenfolge und beliebiger Abmischung in Gegenwart einer Verbindung, die eine N-Oxyl-Radikal-Funktion enthält, hergestellt werden können.

Derartige Polymerisate weisen aber den Nachteil auf, daß sie weder zu den üblicherweise hydrophilen Pigmenten, noch zu den im allgemeinen organophilen Bindemitteln eine ausgeprägte Affinität aufweisen. Somit bleibt sowohl die Dispergierungswirkung, wie auch die Verankerung der Pigmente in der Bindemittelmatrix unbefriedigend mit der Folge einer ungenügenden mechanischen Festigkeit, insbesondere Abriebfestigkeit, und Witterungsbeständigkeit, insbesondere Feuchtigkeitsbeständigkeit, der pigmenthaltigen Beschichtungen.

Der Erfundene legt Dispergierharze als Aufgabe zugrunde, mit denen sich die beschriebenen Nachteile auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise lösen lassen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Polymerisate I, ihre Verwendung für Pigmentzubereitungen und pigmenthaltige Beschichtungen, sowie Pigmentzubereitungen aus einem Pigment und einem Polymerisat I gefunden.

Als Ester IV kommen in erster Linie Ester von α, β -ungesättigten Carbonsäuren V der Formel



in Betracht, in der R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkylreste darstellen, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Es können auch Gemische von Estern verschiedener solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

Als Alkoholkomponente VI eignen sich neben den C_9 bis C_{25} -Alkoholen wie 2-Ethylhexanol, Nonanol, Stearyl-



12 Offenlegungsschrift

10 DE 196 26 839 A 1

51 Int. Cl. 6:

C 08 L 33/08

C 08 L 33/10

C 08 L 33/26

C 08 J 3/02

C 09 D 17/00

B 01 F 17/52

C 08 F 220/10

// (C08F 220/10,

218:04,214:08,212:08,

212:12,220:54,212:14,

226:00)

11 Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

12 Erfinder:

Weingart, Franz, Dr., 69181 Leimen, DE; Bauer, Stephan, Dr., 67126 Hochdorf-Assenheim, DE; Paulus, Wolfgang, Dr., 55128 Mainz, DE

52 Als Dispergierharze geeignete Polymerisate

53 Als Dispergierharze geeignete Polymerisate I, erhältlich durch Umsetzung von A, einem Polymerisat II, erhältlich durch Umsetzung von mindestens einer Verbindung III aus der Gruppe bestehend aus

- a) einem Ester IV aus
 - a1) einer α,β -ungesättigten Carbonsäure V und
 - a2) einem Alkylalkohol VI mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,
- b) einem Ester VII aus
 - b1) Vinylalkohol und
 - b2) einer gesättigten Carbonsäure VIII mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- c) Vinylchlorid,
- d) Styrol oder Vinylbenzole, die am Benzolring eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, in Gegenwart einer Verbindung IX, die eine N-Oxyl-Radikal-Funktion enthält, mit
- B. mindestens einer Verbindung X aus
 - a) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf X mindestens einer Verbindung XI aus der Gruppe bestehend aus
 - a1) einem Ester XII aus
 - a2) einer α,β -ungesättigten Carbonsäure XIII und
 - b) einem Alkylalkohol XIV mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, der mindestens eine polare oder saure Gruppe trägt,
 - a2) einem Amid XV aus
 - a3) einer α,β -ungesättigten Carbonsäure XVI und
 - b) Ammoniak oder einem Amin XVII mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, das mindestens eine polare, oder saure Gruppe trägt,
 - a3) N-Vinyl-Verbindungen XVIII,

a4) Styrolsulfonsäure oder einer Vinylbenzolsulfonsäure, die...

DE 196 26 839 A 1

Di folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11.97 702 062/523

7/28

DE 196 26 839 A 1

lalkohol und Laurylalkohol, bevorzugt die C₁ bis C₈-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, sek-Butanol, tert-Butanol, i-Butanol, tert-Butan-1-ol sowie Gemische solcher Alkohole.

Als Ester VII kommen Ester von Vinylalkohol und einer gesättigten Carbonsäure mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Aminosäure, Buttersäure und Isopropylcarbonsäure, insbesondere Essigsäure und Propionsäure. Es können auch Gemische von Estern verschiedener solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

Ebenso eignen sich als Verbindung III olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Vinylchlorid, Styrol, Vinylbenzole, die am Benzolring eine Alkygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, wie 4-Ethylstyrol. Die Polymerisate II können aus einer Verbindung III oder mehreren Verbindungen III aufgebaut sein.

Als Verbindung IX, die eine N-Oxyl-Radikal-Funktion enthält, kommen 22,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Oxo-2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (4-Oxo-TEMPO), 2,6-Diphenyl-2,6-dimethyl-1-piperidinyloxy, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 25-Diphenyl-2,5-dimethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy und Ditert-butyl-nitroxid, sowie Verbindungen IX wie beispielsweise in US-A 5 412 047 beschrieben, in Betracht. Es können auch Gemische verschiedener solcher Verbindungen eingesetzt werden.

Man kann die Polymerisate II nach allen bekannten Polymerisationsmethoden herstellen, also z. B. durch Substanzpolymerisation, Dispersionspolymerisation sowie vorzugsweise durch Lösungspolymerisation.

Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, wie Isopropanol, Glycole, wie Ethandiol, Polyethylen glycol, Polypropylenglycol, Glycerin und Dipropylenglycol, Ether wie Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Glycoether, N-Alkyl-pyrrolidinone, N-Alkyl-pyrrolidone, Amide, wie Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Organosulfide, Sulfoxide, Sulfone, Ketone, wie Aceton und Methylethyketon, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan und Toluol, Wasser sowie Gemische solcher Lösungsmittel.

Die Polymerisation wird in der Regel bei erhöhter Temperatur, vorteilhaft bei 100 bis 180°C, vorzugsweise 110 bis 175°C, insbesondere 130 bis 160°C durchgeführt.

Die Verbindung III kann dabei in einer Charge oder in mehreren Chargen in die Reaktionsmischung eingebracht werden, wobei im Falle von mehreren Chargen die Chargen die gleiche oder unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können.

Zum Starten der Reaktion kann man zweckmäßigerweise einen radikalischen Initiator zugeben. Als Initiator kommen 24-Dimethyl-2,5-dibenzo-peroxyhexan, tert-Butyl-peroxybenzoat, Di-tert-butyl-diperoxyphthalat, Methyltheketonperoxid, Dicumylperoxid, tert-Butyl-peroxybenzoat, 2,2-Bis-tert-butyl(peroxybutan), tert-Butyl/peroxy-isopropylcarbonat, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(benzoyleperoxy)hexan, ter-Butylperacetat, Di-tert-butyl-diperoxyphthalat, 24-Pentadionperoxid, Di-tert-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-dit(tert-butylperoxy)hexan, vorzugsweise tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert-Butylperoxyvalerat, tert-Amyl-peroxy-2-ethylhexanoat, insbesondere Azobisisalkylnitrite wie Azobisisobutyronitril und Diacrylperoxyde wie Dibenzoylperoxid sowie Mischungen solcher Verbindungen in Betracht.

Besonders geeignet sind Initiatoren mit einer Halb-

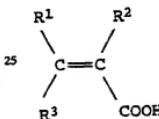
wertszeit von 1 Stunde bei 60 bis 90°C und einer Halbwertszeit von 10 Stunden bei 50 bis 80°C. Bei Verwendung von Initiatoren mit längerer Halbwertszeit können vorteilhaft Promotoren wie tertiäre Amine eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis zwischen der Verbindung IX und dem Initiator sollte 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,8 bis 4 betragen.

Die Polymerisate II können aus dem Reaktionsgemisch nach bekannten Methoden, z. B. durch Fällen oder Extraktion, isoliert oder ohne Isolierung zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Die Polymerisate II sollten vorteilhaft eine Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von über 1000, vorzugsweise 3000 bis 30000, und einen Quotienten aus Molekulargewicht (Gewichtsmittel) zu Molekulargewicht (Zahlenmittel) von kleiner 3, vorzugsweise kleiner 2 aufweisen.

Als Ester XII kommen in erster Linie Ester von α,β-ungesättigten Carbonsäuren XIII der Formel

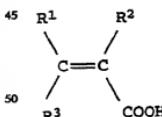


30 in Betracht, in der R¹, R² und R³ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkylreste darstellen, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Es können auch Gemische von Estern verschiedener solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

35 Als Alkoholkomponente XIV eignen sich Diole wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, polar substituierte Alkohole wie N, N-Dimethylaminoethanol und Ethylenglycolmonoethylether, Alkohole, die saure Gruppen tragen, wie 2-Sulfoethanol (Sulfionsäure) und

40 3-Sulfopropanol sowie Gemische solcher Alkohole.

Als Amide XV kommen in erster Linie Amide von α,β-ungesättigten Carbonsäuren XVI der Formel



50 in Betracht, in der R¹, R² und R³ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkylreste darstellen, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Es können auch Gemische von Amiden verschiedener solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

Als Aminkomponente eignen sich Ammoniak und Amine XVII, die mindestens eine polare Gruppe, eine saure Gruppe oder eine Gruppe, die leicht in eine saure Gruppe übergehen kann wie Salze, tragen, wie 2-Methyl-2-aminopropanulfosfinsäure, 2-Aminoethansulfinsäure, 3-Aminopropanulfosfinsäure sowie deren Salze, bevorzugt Metallsalze sowie Gemische solcher Aminkomponenten.

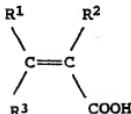
Als polare Gruppen kommen in erster Linie OH-Gruppen, tertiäre Aminogruppen, Sulfongruppen und als saure Gruppen besonders die Sulfonsäure-

Phosphonsäure-, Phosphorsäure- sowie vor allem Carboxylgruppe in Betracht.

Gruppen, die leicht in saure Gruppen übergehen, sind beispielsweise die Estergruppe oder Salze, vorzugsweise der Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium.

Ebenso eignen sich als Verbindung XI N-Vinyl-Verbindungen XVIII, wie N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, Vinylbenzolsulfonsäuren und Vinylbenzolsulfonäuren, die am Benzolring eine Alkylgruppe insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen sowie Mischungen solcher Verbindungen. Die Polymerisate I können eine Verbindung XI oder mehreren Verbindungen XI enthalten.

Als Ester XX kommen in erster Linie Ester von α,β -ungesättigten Carbonsäuren XXI der Formel



in Betracht, in der R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkylreste darstellen, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Es können auch Gemische von Estern verschiedener solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

Als Alkoholkomponente XXII eignen sich neben den C_9 bis C_{25} -Alkoholen wie 2-Ethylhexanol, Nonanol, Stearylalkohol und Laurylalkohol, bevorzugt die C_1 bis C_6 -Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n -Propanol, i -Propanol, n -Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, i -Butanol, tert.-Butan-1-ol sowie Gemische solcher Alkohole.

Als Ester XXIII kommen Ester von Vinylalkohol und einer gesättigten Carbonsäure mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ameisensäure, Buttersäure und Isopropylcarbonsäure, insbesondere Essigsäure und Propionsäure. Es können auch Gemische von Estern verschiedener solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

Ebenso eignen sich als Verbindung XIX olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Vinylchlorid, Styrol, Vinylbenzole, die am Benzolring eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, wie 4-Ethylstyrol sowie Gemische solcher Verbindungen.

Der Gewichtsanteil der Verbindung X bezogen auf die Polymerisate I sollte 10 bis 90 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Polymerisate II bezogen auf die Polymerisate I 10 bis 90 Gew.-% betragen, wobei der Gewichtsanteil der Verbindung XI bezogen auf die Verbindung X 50 bis 100 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Verbindung XIX an der Verbindung X 0 bis 50 Gew.-% betragen sollte.

Als Verbindung XXV, die eine N-Oxyl-Radikal-Funktion enthält, kommen 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Oxo-2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (4-Oxo-TEMPO), 2,6-Diphenyl-2,6-dimethyl-1-piperidinyloxy, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 2,5-Diphenyl-2,5-dimethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy und Di-tert.-butylnitroxid, sowie Verbindungen IX wie beispielsweise in US-A 5 412 047 beschrieben, in B tracht. Es können auch Gemische verschiedener solcher Verbindungen eingesetzt werden. Vort ihlfah kann di Verbindung

XXV die gleiche chemische Zusammensetzung wie Verbindung IX aufweisen.

Man kann die Polymerisate I nach allen bekannten Polymerisationsmethoden herstellen, also z. B. durch Substanzpolymerisation, Dispersionspolymerisation sowie vorzugsweise durch Lösungspolymerisation.

Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, wie Isopropanol, Glycole, wie Ethandiol, Polyethylen glycol, Polypropylenglycol, Glycerin und Dipropylenglycol, Ether wie Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Glycolether, N -Alkyl-pyrrolidone, N -Alkyl-pyrrolidone, Amide, wie Dimethylformamid, Organosulfide, Sulfoxide, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan und Toluol, 15 Wasser sowie Gemische solcher Lösungsmittel.

Die Polymerisation wird in der Regel bei erhöhter Temperatur, vorteilhaft bei 100 bis 180°C, vorzugsweise 110 bis 175°C, insbesondere 130 bis 160°C durchgeführt.

Dazu werden zweckmäßig die Polymerisate II vorgelegt. Die Verbindung X kann dabei in einer Charge, in mehreren Chargen oder kontinuierlich in die Reaktionsmischung eingebracht werden, wobei im Falle von mehreren Chargen die Chargen die gleiche oder unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können und im Falle der kontinuierlichen Zugabe während der Zugabe die Zusammensetzung der Verbindung X gleich bleiben oder sich ändern kann.

Zum Starten der Reaktion kann man zweckmäßigerweise einen radikalischen Initiator zugeben. Als Initiator kommen 2,4-Dimethyl-2,5-dibenzyl-peroxyhexan,

tert.-Butyl-peroxybenzoat, Di-tert.-butyl-diperoxyphthalat, Methylethyketonperoxid, Dicumylperoxid, tert.-Butyl-peroxycrotonat, 2,2-Bis-tert.-butyl-(peroxybutan), tert.-Butylperoxy-isopropylcarbonat, 2,5-Dime-

thyl-2,5-bis(benzoyleoxy)hexan, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-butyl-diperoxyphthalat, 2,4-Pentadionperoxid, Di-tert.-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, vorzugsweise tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxypivalat, tert.-Amyl-peroxy-

2-ethylhexanoat, insbesondere Azobisisalkylnitrile, wie Azobisisobutyronitril und Diacrylperoxide wie Dibenzoylperoxid sowie Mischungen solcher Verbindungen in Betracht.

Besonders geeignet sind Initiatoren mit einer Halbwertszeit von 1 Stunde bei 60 bis 90°C und einer Halbwertszeit von 10 Stunden bei 50 bis 80°C. Bei Verwendung von Initiatorn mit längerer Halbwertszeit können vorteilhaft Promotoren wie tertiäre Amine eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis zwischen der Verbindung XXV und dem Initiator sollte 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,8 bis 4 betragen.

Die Polymerisate I können aus dem Reaktionsgemisch nach bekannten Methoden, z. B. durch Fällen oder Extraktion, isoliert oder ohne Isolierung zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Die Polymerisate I weisen vorteilhaft ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von über 2000, vorzugsweise 3000 bis 50000, und einen Quotienten aus Molekulargewicht (Gewichtsmittel) zu Molekulargewicht (Zahlenmittel) von kleiner 3, vorzugsweise kleiner 2 auf.

Besonders geeignet sind Polymerisate I aus einem Gemisch aus 40 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-%, Acrylsäurebutylester und 40 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-%, Acrylsäuremethylester mit einer Monomerenanzahl von 20 bis 30, vorzugsweise 24, 25 oder 26, als Verbindung III und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonäur mit ein r Monome-

Patentansprüche

renzahl Pn von 3 bis 7, vorzugsweise 4,5 oder 6, als Verbindung X, beispielsweise Polymerisat I aus einem Gemisch aus 50 Gew.-% Acrylsäurebutylester und 50 Gew.-%, Acrylsäuremethylester mit einer Monomerenanzahl von 25 als Verbindung III und 2-Acrylamido-2-methylpropanulfosäure mit einer Monomerenzahl Pn von 5 als Verbindung X.

Einsprechend ihrer stufenweisen Herstellung bestehen die erfundungsgemäßen Polymerisate I aus einem organophilen polymeren Ketten teil (Polymerisat II) und einem hydrophilen Ketten teil, der saure oder polare Gruppen trägt. Diese sauren oder polaren Gruppen haben zu zahlreichen Pigmenten, insbesondere oxidischen anorganischen Pigmenten eine starke Affinität und lagern sich daher an deren Oberfläche an. Als Folge hier von entfällt man aus den Pigmenten und den Polymerisaten I durch übliches intensives Vermischen Pigmentzubereitungen mit einer organophilen Hülle.

Zur Herstellung der Pigmentzubereitungen werden die Pigmente, insbesondere Farbpigmente mit den Polymerisaten I und gegebenenfalls Zusatzstoffen lösungsmittelfrei oder vorzugsweise in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels in an sich bekannter Weise vermischt. Als Verdünnungsmittel eignen sich Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol und Cyclohexan, Ketone, insbesondere Methylketon und Cyclohexanone, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, sowie Ether, insbesondere Tetrahydrofuran oder Dioxan. In manchen Fällen kommt auch Wasser in Betracht. Die Pigmentzubereitung kann aus dem Gemisch durch Entfernen des Verdünnungsmittels isoliert oder vorzugsweise ohne Isolierung zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Die Pigmentzubereitungen lassen sich bequem und ohne unerwünschte Agglomerationen in organischen Bindemitteln einarbeiten.

Dazu können die Pigmentzubereitungen in an sich bekannter Weise mit einem Bindemittel und gegebenenfalls Zusatzstoffen lösungsmittelfrei oder vorzugsweise in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels gemischt werden. Als organisches Verdünnungsmittel eignen sich Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Cyclohexan und n-Alkane, Ketone, insbesondere Methylketon, Cyclohexanone und Methylsobutylketon, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, sowie Ether, insbesondere Tetrahydrofuran und Dioxan.

Als Bindemittel kommen bekanntermaßen Polyurethane, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamid, Vinylpolymere wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat und Polyacrylnitril, cellulosehaltige Bindemittel wie Celluloseester, insbesondere Cellulosenitrate, Celluloseacetate, Celluloseacetopropionat und Celluloseacetobutyrat, Phenoxyharze und Epoxyharze in Betracht.

Als Zusatzstoffe finden bekanntermaßen Füllstoffe wie anorganische und organische Pigmente, z. B. Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titanoxid, Ruß, Polyethylen, Polypropylen, Kreidungsinhibitoren, z. B. Antimonoxid, Thixotrope Substanzen, z. B. amorphe Kieselsäure, Anwendung.

Die Mischungen aus Pigmentzubereitung, Bindemittel und gegebenenfalls Zusatzstoffen oder Lösungsmitteln dienen in üblicher Weise als Beschichtungsmittel.

Die Beschichtungsmittel können dabei die erfundungsgemäßen Pigmentzubereitungen allein oder im Gemisch mit anderen Pigmenten oder Pigmentzubereitungen enthalten.

1. Als Dispergierharze geeignete Polymerisate I, erhältlich durch Umsetzung von

A. einem Polymerisat II, erhältlich durch Umsetzung von mindestens einer Verbindung III aus der Gruppe bestehend aus

a) einem Ester IV aus

a1) einer α,β -ungesättigten Carbonsäure V und a2) einem Alkylalkohol VI mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,

b) einem Ester VII aus

b1) Vinylalkohol und

b2) einer gesättigten Carbonsäure VIII mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

c) Vinylchlorid,

d) Styrol oder Vinylbenzole, die am Benzolring eine Alkygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, in Gegenwart einer Verbindung IX, die eine N-Oxyl-Radikal-Funktion enthält, mit

B. mindestens einer Verbindung X aus

a) 50 bis 100 Gew.-% bezogen auf X mindestens einer Verbindung XI aus der Gruppe bestehend aus

a1) einem Ester XII aus

a) einer α,β -ungesättigten Carbonsäure XIII und

b) einem Alkylalkohol XIV mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, der mindestens eine polare oder saure Gruppe trägt,

a2) einem Amid XV aus

a) einer α,β -ungesättigten Carbonsäure XVI und

b) Ammoniak oder einem Amin XVII mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, das mindestens eine polare, oder saure Gruppe trägt,

a3) N-Vinyl-Verbindungen XVIII,

a4) Styrolsulfinsäure oder einer Vinylbenzolsulfinsäure, die eine Alkygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen am Ring trägt, und

b) 0 bis 50 Gew.-% bezogen auf X mindestens einer Verbindung XIX aus der Gruppe bestehend aus

b1) einem Ester XX aus

a) einer α,β -ungesättigten Carbonsäure XXI und

b) einem Alkylalkohol XXII mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,

b2) einem Ester XXIII aus

a) Vinylalkohol und

b) einer gesättigten Carbonsäure XXIV mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

b3) Vinylchlorid,

b4) Styrol oder Vinylbenzole, die am Benzolring eine Alkygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, in Gegenwart einer Verbindung XXV, die eine N-Oxyl-Radikal-Funktion enthält,

wobei der Gewichtsanteil von II an dem Polymerisat I 10 bis 90 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Gesamtmenge von X 10 bis 90 Gew.-% an dem Polymerisat I beträgt.

2. Polymerisat I nach Anspruch 1, erhältlich aus Acrylsäure oder Methacrylsäure als Carbonsäure V.

3. Polymerisat nach Anspruch 1 oder 2, erhältlich aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol,

n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol oder i-Butan-1-ol als Alkylalkohol VI.

4. Polymerisat I nach den Ansprüchen 1 bis 3, erhältlich aus Vinylacetat oder Vinylpropionat als Ester VII.

5. Polymerisat I nach den Ansprüchen 1 bis 4, erhältlich aus Acrylsäure oder Methacrylsäure als Carbonsäure XIII.

6. Polymerisat I nach den Ansprüchen 1 bis 5, erhältlich aus 3-Sulfopropanol, 2-Sulfoethanol sowie den Salzen als Alkylalkohol XIV.

7. Polymerisat I nach den Ansprüchen 1 bis 6, erhältlich aus Acrylsäure oder Methacrylsäure als Carbonsäure XVI.

8. Polymerisat I nach den Ansprüchen 1 bis 7, erhältlich aus 2-Amino-2-methyl-propansulfinsäure, 2-Aminoethansulfinsäure, 3-Aminopropanulfinsäure sowie deren Salze als Amin XVII.

9. Verwendung der Polymerisate I gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 für Pigmentzubereitungen und pigmenthaltige Beschichtungen.

10. Pigmentzubereitungen aus einem Pigment und einem Polymerisat I gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.